

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 1 月 17 日 (17.01.2002)

PCT

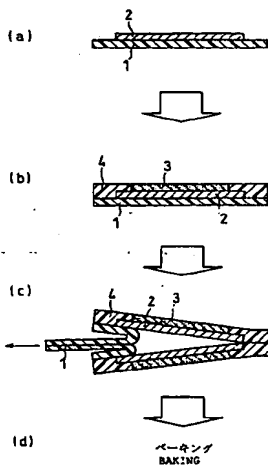
(10) 国際公開番号
WO 02/05372 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 8/02, 8/10, 4/88 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/05865
- (22) 国際出願日: 2001 年 7 月 5 日 (05.07.2001) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内田 誠 (UCHIDA, Makoto) [JP/JP]; 〒573-1145 大阪府枚方市黄金野2-16-2 Osaka (JP). 新倉順二 (NIKURA, Junji) [JP/JP]; 〒573-0157 大阪府枚方市藤阪元町2-27-15 Osaka (JP). 行天久朗 (GYOTEN, Hisaaki) [JP/JP]; 〒575-0013 大阪府四条畷市田原台3-10-2 Osaka (JP). 武部安男 (TAKEBE, Yasuo) [JP/JP]; 〒611-0002 京都府宇治市木幡東中16-2 Kyoto (JP). 羽藤一仁 (HATOH, Kazuhito) [JP/JP]; 〒536-0015 大阪府大阪市城東区
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-204715 2000 年 7 月 6 日 (06.07.2000) JP
特願2000-204717 2000 年 7 月 6 日 (06.07.2000) JP

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ELECTROLYTE FILM-ELECTRODE JOINT

(54) 発明の名称: 電解質膜電極接合体の製造方法



(57) Abstract: A method for efficiently producing an electrolyte film-electrode joint having an excellent interlayer joint strength by consecutively or simultaneously executing the steps of forming an electrolyte layer by ejecting an electrolyte ink and forming a catalyst layer on the electrolyte layer by ejecting a catalyst layer ink.

(57) 要約:

各層間の接合強度などに優れる電解質膜電極接合体を効率よく製造することができるように、電解質インクを吐出させて電解質層を形成する工程と、触媒層インクを吐出させて前記電解質層上に触媒層を形成する工程とを、連続してまたは同時に行なう電解質膜電極接合体の製造方法を提供する。



新喜多 1-2-7-2610 Osaka (JP). 保坂正人 (HOSAKA, Masato) [JP/JP]; 〒530-0043 大阪府大阪市北区天満 1-19-15-901 Osaka (JP). 神原輝壽 (KANBARA, Teruhisa) [JP/JP]; 〒563-0021 大阪府池田市畑 1-8-13 Osaka (JP).

(74) 代理人: 石井和郎 (ISHII, Kazuo); 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

電解質膜電極接合体の製造方法

技術分野

本発明は、主として水素と酸素とを反応させて発電を行う高分子電解質型燃料電池に用いられる電解質膜電極接合体の製造方法に関する。

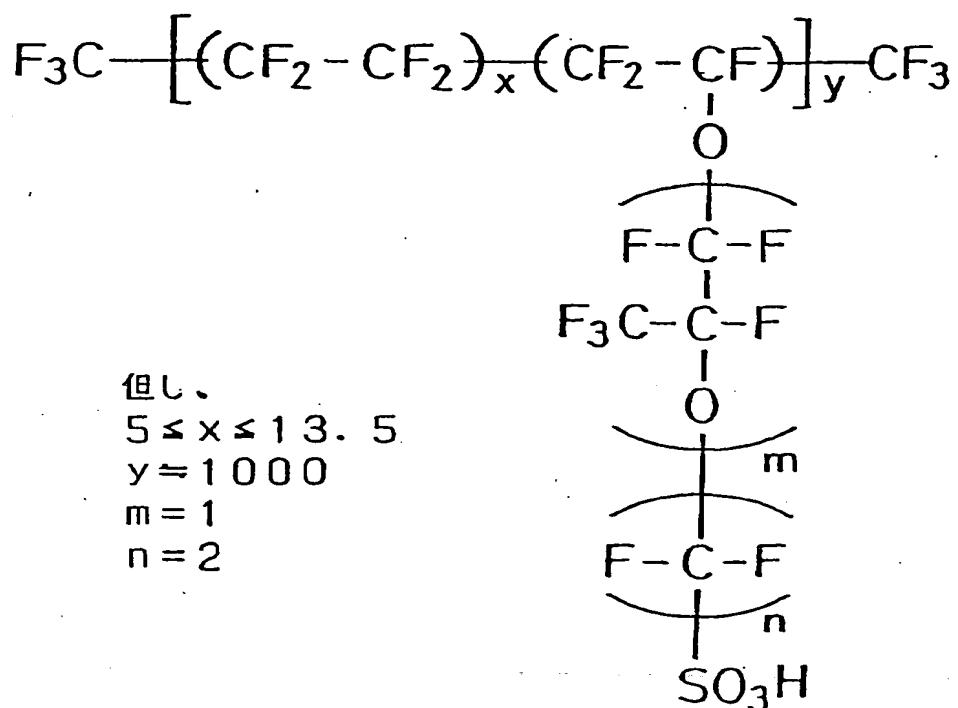
背景技術

高分子電解質を用いた燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと、空気などの酸素を含有する酸化剤ガスとを、電気化学的に反応させることで、電力と熱とを同時に発生するものである。

図 1 に高分子電解質型燃料電池の構成要素である電解質膜電極接合体 (MEA) の概略断面図を示す。図 1 に示すように、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜 11 の両面に、触媒層 12 が形成される。この触媒層 12 は、貴金属系の触媒を担持した導電性のカーボン粉末に、水素イオン伝導性高分子電解質を混合して得られる混合物で形成される。つぎに、この触媒層 12 の外側に、燃料ガスの通気性および電子伝導性を併せ持つガス拡散層 13 を形成する。このガス拡散層 13 としては、例えば撥水処理を施した導電性のカーボンペーパーを用いる。この触媒層 12 とガス拡散層 13 とで電極 14 を構成する。

供給する燃料ガスおよび酸化剤ガスが燃料電池の外にリークしたり、これらのガスが互いに混合しないように、電極 14 の周囲には高分子電解質膜を挟む態様でガスケットなどのシール材が配置される。このシール材は、あらかじめ電極 14 および高分子電解質膜 11 と一体化して組み立てる。こうして電極 14 および高分子電解質膜 11 が MEA 15 を

構成する。現在、高分子電解質膜 11 としては、式 (1)：



但し、
 $5 \leq x \leq 13.5$
 $y \approx 1000$
 $m = 1$
 $n = 2$

で表される構造を有するパーフルオロカーボンスルホン酸が一般的に使用される。

図 2 に、図 1 に示す M E A 1 5 を用いた単電池の概略断面図を示す。図 2 に示すように、M E A 1 5 の外側に、これを機械的に固定するための導電性のセパレータ板 2 1 を配置する。セパレータ板 2 1 の M E A 1 5 と接触する部分には、電極 1 4 にガスを供給し、生成ガスおよび余剰ガスを運ぶためのガス流路 2 2 が形成される。ガス流路 2 2 は別部材としてセパレータ板 2 1 に設置することもできるが、セパレータ板 2 1 の表面に溝を設けてガス流路 2 2 を形成するのが一般的である。

このように、一対のセパレータ板 21 で M E A 15 を固定することによって単電池 23 が得られる。そして、片側のガス流路 22 に燃料ガスを供給し、他方のガス流路 22 に酸化剤ガスを供給することで、0.8 V 程度の起電力を発生させることができる。

しかし、通常、燃料電池を電源として使うとき、数ボルトから数百ボルトの電圧を必要とする。このため、実際には、必要な個数の単電池 23 を直列に連結する。このとき、セパレータ板 21 の裏表の両面にガス流路 22 を形成し、セパレータ板／M E A／セパレータ板／M E A の順序でセパレータ板および M E A を繰り返し積層する。

ガス流路 22 に燃料ガスまたは酸化剤ガスを供給するためには、ガスを供給する配管をセパレータ板 21 の枚数に相当する数に分岐し、その分岐先をガス流路 22 に連通させる配管部が必要である。この配管部をマニホールドと呼ぶ。ガスの供給配管をセパレータ板に直接連通させるマニホールドを外部マニホールドと呼ぶ。一方、マニホールドには、より簡単な構造を有する内部マニホールドがある。内部マニホールドは、ガス流路を形成したセパレータ板の面内に貫通孔を設け、ガス流路の出入り口をこの孔につなげ、この孔に直接ガスを供給する形態を有する。

燃料電池は運転中に熱を発生する。燃料電池を良好な温度状態に維持するために、冷却水などを流通させることによって燃料電池を冷却する必要がある。通常、単電池 1 ～ 3 個毎に、冷却水を流す冷却部をセパレータ板とセパレータ板との間に挿入する。実際には、セパレータ板の背面（ガス拡散層と接しない面）に冷却水用流路を設けて冷却部を形成する場合が多い。

上述のセパレータ板 21 の表面の構造を概略的に示す平面図を図 3 に示し、セパレータ板 21 の裏面の構造を概略的に示す平面図を図 4 に示す。図 3 に示すようにセパレータ板 21 の表面には、燃料ガスまたは酸

化剤ガス用の流路が形成され、図 4 に示すようにセパレータ板 2 1 の裏面には、冷却水を循環させるための流路が形成される。

図 3 において、燃料ガスは孔 3 1 a から注入され、孔 3 1 b から排出される。一方、酸化剤ガスは孔 3 2 a から注入され、孔 3 2 b から排出される。孔 3 3 a から冷却水が注入され、孔 3 3 b から冷却水が排出される。孔 3 1 a から注入された燃料ガスは、ガス流路を構成する凹部 3 4 を通じて、蛇行しながら孔 3 1 b へと導かれる。また、凹部 3 4 とともに凸部 3 5 がガス流路を構成する。燃料ガス、酸化剤ガスおよび冷却水はシール材 3 6 によってシールされている。

高分子電解質型燃料電池に用いるセパレータ板は、高い導電性と燃料ガスに対する気密性とを有することが必要であり、さらに水素と酸素との間の酸化還元反応に対する高い耐食性、すなわち耐酸性を有することも必要である。

そのため、従来のセパレータ板は、グラッシーカーボン製の板の表面に切削加工でガス流路を形成する方法、または、ガス流路溝を形成したプレス金型にバインダーおよび膨張黒鉛粉末を充填し、プレス加工した後、加熱する方法により作製していた。

また、近年、従来より使用されているカーボン材料に代えて、ステンレスなどの金属板をセパレータ板の材料に用いる試みが行われている。しかし、金属板を用いたセパレータ板は、高温で酸化性の雰囲気曝されるため、長期間使用すると腐食したり溶解したりすることがある。金属板が腐食すると、腐食部分の電気抵抗が増大し、電池の出力が低下するという問題が生じる。

また、金属板が溶解すると、溶解した金属イオンが高分子電解質中に拡散し、高分子電解質のイオン交換サイトにトラップされ、結果的に高分子電解質自身のイオン伝導性が低下する。このような劣化を避けるた

め、金属板の表面に、ある程度の厚さで金をメッキすることが通例であった。

さらに、エポキシ樹脂および金属粉を混合して得られる導電性樹脂でセパレータ板を作製することも検討されている。

以上のようなMEA、セパレータ板および冷却部を交互に重ねていき、単電池を10～200個積層し、集電板と絶縁板を介して、端板で前記積層体を挟む。そして、締結ボルトで端板、集電板、絶縁板および積層体を固定して燃料電池スタックを得る。

図5は、ここでいう燃料電池スタックの概略斜視図である。図5に示す燃料電池スタックにおいては、必要な数の単電池41が積層されて積層体を構成し、2枚の端板42の間に積層体を挟んで、複数の締結ボルト43で締め上げる。ここで、端板42には、酸化剤ガスを注入するための孔44a、燃料ガスを注入するための孔45aおよび冷却水を注入するための孔46aが設けられている。一方、酸化剤ガスを排出するための孔44b、燃料ガスを排出するための孔45bおよび冷却水を排出するための孔46bも設けられている。

しかし、従来のMEAにおいて、パーフルオロカーボンスルホン酸からなる電解質膜が、あまり薄くなりすぎるとその機械的強度が低くなり、MEAの作製時または電池運転中に電解質膜が破断したり、電解質膜にピンホールが生じることが多かった。したがって、電解質膜の厚さの下限は約20～30 μ mであった。さらに薄い電解質膜の機械的強度を、補強メッシュまたは補強芯材などで補強および維持する工夫も試みられているが、この場合、電解質膜のイオン伝導性の低下およびコストアップなどが問題となる。さらに、電解質膜と触媒層の界面で、ボイドが発生したり、両者が互いに剥離し易くなるなど、性能および耐久性の両面で問題があった。

また、近年、燃料電池のMEAの量産性の向上と触媒層および拡散層などの薄膜化により、ガス拡散能および水素イオン伝導性を向上させるために、触媒層インクとそれ以外の機能性（例えば、拡散性）を有するインクとをテープ状の基材上に多層状に塗布する方法が提案されている。触媒層インクおよびその他の少なくとも1種のインクを基材上に多層状に塗布するためには以下のような方法が採られている。例えば、まず、触媒層インクを基材上に塗布して乾燥させて触媒層を形成する。同様に、第2のインクを前記触媒層に重ねて塗布して乾燥させ、第2の層を形成する。そして、さらに別の第3のインクを前記第2の層に重ねて塗布して乾燥させ、第3の層を形成する。そうして、続いて粘着剤を前記第3の層上に重ねて塗布して乾燥させることで、触媒層、第2の層および第3の層を固定する。

しかし、このような従来技術には、つぎのような問題がある。すなわち、触媒層インクおよびその他のインクを個別に塗布し乾燥させるため、前記製造方法は塗布効率に劣る。特に、塗布するインクの種類および層の数が増加するにしたがって、塗布工程が増加するという問題がある。また、触媒層およびその他の層を順に個別に形成するため、各層の界面が明確に分離し、各層を互いに十分に密着させることが困難である。

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、簡易かつ容易に複数種のインクを多層状に効率良く塗布することのできる燃料電池の電解質膜電極接合体（MEA）の製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質層および前記水素イオン伝導性高分子電解質層の両面に対向して配置された触媒層を含む一対の電

極層を具備する電解質膜電極接合体の製造方法であって、（１）水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を有する電解質インクを吐出させて電解質層を形成する工程、（２）触媒層インクを吐出させて前記電解質層上に触媒層を形成する工程、ならびに（３）前記触媒層上に拡散層を形成する工程を含み、少なくとも前記工程（１）および前記工程（２）を連続して、または同時に行なうことを特徴とする電解質膜電極接合体の製造方法に関する。

前記製造方法においては、前記工程（１）および前記工程（２）を連続して、または同時に行なって、前記電解質インクおよび前記触媒層インクを多層状に吐出および塗布するのが有効である。

特に、前記電解質インクおよび前記触媒層インクを同時にスリット状吐出口から多層状に吐出させ、前記スリット状吐出口の長手方向に直交する方向に前記基材を進行させるのが有効である。

また、前記工程（３）が、前記触媒層上に拡散層インクを吐出させて拡散層を形成する工程であるのが有効である。

この場合、前記電解質インク、前記触媒層インクおよび前記拡散層インクを同時にスリット状吐出口から多層状に吐出させ、前記スリット状吐出口の長手方向に直交する方向に前記基材を進行させるのが有効である。これによれば、前記工程（１）～（３）を同時に行うことができる。

また、前記工程（３）が、前記触媒層上に熱間圧縮により拡散層を形成する工程であるのが有効である。

さらに、前記製造方法は、前記工程（２）で得た電解質膜と触媒層との接合体を１００℃以上の温度でペーキングする工程を含むのが有効である。

さらにまた、本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質層および前記水素イオン伝導性高分子電解質層の両面に対向して配置された触媒層を

含む一対の電極層を含む電解質膜電極接合体の製造方法であって、

(a) 電解質層を構成する基材上に水素イオン伝導性高分子電解質を含む触媒層を形成する工程、および (b) 工程 (a) で得た電解質膜と触媒層との接合体に、水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液もしくは溶液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を含浸させる工程を含む電解質膜電極接合体の製造方法にも関する。

この製造方法は、前記工程 (b) の後、前記基材と前記触媒層との接合体を 100℃以上の温度でベーキングする工程を含むのが有効である。

図面の簡単な説明

図 1 は、高分子電解質型燃料電池を構成する電解質膜電極接合体 (MEA) の概略断面図である。

図 2 は、図 1 に示す MEA 15 を用いた単電池の概略断面図である。

図 3 は、セパレータ板の表面の構造を概略的に示す平面図である。

図 4 は、セパレータ板の裏面の構造を概略的に示す平面図である。

図 5 は、燃料電池スタックの概略斜視図である。

図 6 は、実施例 1 において MEA を作製する方法を説明するための図である。

図 7 は、従来の燃料電池の I-V 特性を示す図である。

図 8 は、従来の燃料電池および実施例 2 の燃料電池の電圧の空気露点依存性を示す図である。

図 9 は、本発明を実施するための多層塗布装置の概略構成を示す図である。

図 10 は、触媒層インクおよび拡散層インクなどの各インクごとに塗布ヘッドを設置した塗布装置を示す図である。

図 11 は、本発明を実施するための別の多層塗布装置の概略構成を示

す図である。

図 1 2 は、図 1 1 に示す多層塗布装置における流路 3 0 8 の構造を概念的に示した図である。

図 1 3 は、図 1 1 に示す多層塗布装置を用いて得られる M E A の概略断面図である。

図 1 4 は、実施例 3 ～ 5 および比較例の燃料電池の放電特性を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質層および前記水素イオン伝導性高分子電解質層の両面に対向して配置された触媒層を含む一对の電極層を具備する電解質膜電極接合体 (M E A) の製造方法であって、

(1) 水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を有する電解質インクを吐出させて電解質層を形成する工程、(2) 触媒層インクを吐出させて前記電解質層上に触媒層を形成する工程、ならびに(3) 前記触媒層上に拡散層を形成する工程を含み、少なくとも前記工程(1)および前記工程(2)を連続して、または同時に行なうことを特徴とする電解質膜電極接合体の製造方法に関する。

すなわち、本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質層と前記電解質層の両面に触媒層を挟んでそれぞれ対向して配された一对の前記触媒層を有する電極層とを含む M E A、前記電極層にガスを供給排出する手段、および前記 M E A から電流を取り出す手段を少なくとも備えた高分子電解質型燃料電池の製造方法であって、前記水素イオン伝導性高分子電解質層を、水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液もしくは溶液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液のキャスト製膜で形成し、前

記触媒層を前記触媒層の構成材料を含有する液体のキャスト製膜で形成し、かつ前記触媒層のキャスト製膜と前記水素イオン伝導性高分子電解質層のキャスト製膜とを連続して行うことを特徴とする高分子電解質型燃料電池の製造方法に関する。

また、前記製造方法においては、前記電解質インクおよび前記触媒層インクの吐出方向が、前記基材の進行方向と直交しているのが有効である。

さらに、前記工程（１）および前記工程（２）を連続して、または同時に行なって、前記電解質インクおよび前記触媒層インクを多層状に吐出および塗布するのが有効である。

特に、前記電解質インクおよび前記触媒層インクをスリット状吐出口から多層状に同時に吐出させ、前記スリット状吐出口の長手方向に直交する方向に前記基材を進行させるのが好ましい。

すなわち、本発明の製造方法は、例えば触媒金属、炭素微粉末および高分子電解質を含む触媒層インクと少なくとも１種のその他のインクを基材上に多層状に塗布する工程を有し、前記触媒層インクと前記その他のインクを吐出するスリット状吐出口を、前記吐出口の長手方向が前記基材の進行方向に対して直交する向きに配置し、注入した前記触媒インクおよび前記その他のインクを前記吐出口から多層状に吐出させ、前記基材上に前記触媒層インクと前記その他のインクとを多層状に塗布することを特徴とする。

換言すると、例えば塗布装置のノズルの内部に注入される少なくとも２種のインクが互いに層を形成してノズル内を移動し、前記ノズルの先端のスリット状吐出口（開口部）から少なくとも２種のインクがそのまま積層されて吐出される。そして、スリット状吐出口の長手方向に平行に各インクの層が積層されて吐出される場合、スリット状吐出口の長手

方向に直交する方向に、前記インクが塗布される基材を進行させるのが好ましい。なお、この点は、後述する実施例において詳述する。

ここでいうその他のインクとは、水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を有する電解質インク、およびMEAの電極のガス拡散層を構成する拡散層インクなどのことをいう。

このとき、前記塗布装置に前記触媒インクおよび少なくとも1種のその他のインクを注入するための注入口を、塗布装置にインクを注入する方向と前記ノズルにインクを注入する方向が互いに直交するように配置する。そして、塗布装置の注入口および／またはノズルへの注入口（内部注入口）に2種以上の前記インクを一系列に並べて注入し、注入した前記インクを前記吐出口から多層状に吐出させて、基材上に触媒層とその他のインクからなる層を形成するのが好ましい。

より具体的には、本発明において用いる塗布装置には、単一のノズルを有する塗布ヘッド複数個または複数本のノズルを有する単一の塗布ヘッドを設けて、2種以上のインクをノズルの吐出口から吐出し、多層状に塗布を行うのが好ましい。このような装置を用いれば、各層を個別に形成する必要がなく、大幅に工程を簡略化することができる。

詳細は後述するが、特に、一系列に並べられた状態でノズルに注入された2種以上のインクを、その並んだ順を保持しながら、ノズルへの内部注入口とほぼ直角に振じられた位置関係にある吐出口へ向かって塗布装置内を流すとともに、流れるこれらインク全体の断面形状を、吐出口の形状に変化させる。吐出口にまで流れてきた2種以上のインクは、その吐出口から多層に積み重なった状態で吐出される。この多層状の2種以上のインクによって、基材に多層塗布が施される。上述のような塗布ヘッドの一体化によって、設備コストを低減することができる。また、

隣り合う層を構成するインクが微妙に混ざり合い、隣り合う層の接合界面が増大し、接触抵抗を低減させ、密着性を向上させることができる。

また、前記工程（３）において拡散層を形成する場合、前記触媒層上に拡散層インクを吐出させて拡散層を形成してもよく、または、前記触媒層上に熱間圧縮により拡散層を形成してもよい。特に後者においては、例えばカーボンペーパーなどのあらかじめ層状に成形された拡散層を用いればよい。

さらに、前記触媒層上に拡散層インクを吐出させて拡散層を形成する場合は、電解質インク、触媒層インクおよび拡散層インクを用いて、前記工程（ａ）～（ｃ）を連続して、または同時に行うことができ、電解質層、触媒層および拡散層を多層状に形成することができる。

すなわち、インクの一つに高分子電解質層用のインクを用いれば、高分子電解質膜の形成工程もMEAの形成工程に一体化することができる。これによれば、高分子電解質膜の作製に必要な高分子電解質膜の強度および特別な工程が必要なく、大幅に工程を簡略化することができる。

ただし、前記基材としてあらかじめ成形された高分子電解質膜を用いれば、その電解質膜の片面または両面に、少なくとも触媒層インクおよび拡散層インクを直接に多層状に塗布してMEAを作製することもできる。

一方、本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質層および前記水素イオン伝導性高分子電解質層の両面に対向して配置された触媒層を含む一対の電極層を含む電解質膜電極接合体の製造方法であって、（ａ）電解質層を構成する基材上に水素イオン伝導性高分子電解質を含む触媒層を形成する工程、および（ｂ）工程（ａ）で得た電解質膜と触媒層との接合体に、水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液もしくは溶液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を含浸させる工程を含む電

解質膜電極接合体の製造方法にも関する。

この製造方法は、前記工程（b）の後、前記基材と前記触媒層との接合体を100℃以上の温度でベーキングする工程を含むのが有効である。

以下に、実施例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、これらのみに限定されるものではない。

実施例 1

図6の（a）に示すように、PFSA（パーフルオロカーボンスルフォネートアイオノマー）の10重量%のアルコール溶液を、厚み100ミクロンのPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム1上に塗布し、乾燥して、約5ミクロンのキャスト膜として電解質膜2を得た。この電解質膜2の厚みはPFSAのアルコール溶液の濃度や塗布条件を変えることによって平均2～35 μ mの範囲で調整可能であった。また、このPETフィルム1にはあらかじめフッ素系離型剤またはシリコン系離型剤を塗布しておいた。

触媒層はつぎのようにして作製した。比表面積100m²/gのアセチレンブラックにPtを25重量%担持させた白金カーボン粉末（Pt/C粉末）を用意し、これをPFSAのアルコール溶液と混合して触媒層インクを調製した。このときPFSAとカーボンの重量がほぼ同じになるようにした。

図6の（b）に示すようにPETフィルム1上の電解質膜2（5 μ m以下）の中央部分に、触媒層インクを用いてキャスト製膜を行った。乾燥後の触媒層3の寸法は5cm×5cm×約15 μ mであり、Ptの量は0.3mg/cm²とした。

こうして作製したPETフィルム1－電解質膜2－触媒層3の複合体を触媒層3の周囲に2cmの電解質膜を残して切り取った。図6の

(c) に示すように、切り取った 2 枚の P E T フィルム 1 - 電解質膜 2 - 触媒層 3 複合体から P E T フィルム 1 を剥がすと同時にそれぞれの電解質膜 2 側が接合するように貼り合わせた。それぞれの触媒層 3 の位置が互いに重なり合うようにし、触媒層 3 - 電解質膜 2 - 電解質膜 2 - 触媒層 3 複合体を得た (図示せず)。このとき、P E T フィルム 1 を剥がしてから接合するまで、電解質膜 2 を破損しないような治具を用意した。

最後に、ガス拡散層となるカーボンペーパー (厚み $270\text{ }\mu\text{m}$) を触媒層 3 とほぼ同じ大きさに切り、前記触媒層 3 - 電解質膜 2 - 電解質膜 2 - 触媒層 3 複合体の両面からホットプレスした。ホットプレス時には、図 6 の (c) に示すように、同時にガス拡散層の周囲にガスシール材 4 を配して接合し、M E A を作製した。

ガスシール材としてはシリコンゴムを用いた。完成した M E A を、 130°C の温度において、10 分間ベーキング (熱処理) した。ベーキング雰囲気乾燥条件下および水蒸気共存下で検討した。ベーキング温度は $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ が適しており、ベーキング雰囲気には水蒸気を存在させるのが望ましいことがわかった。

以上のようなガスシール材 4 を最終の M E A 化の工程で配する方法 (a) の他に、基材である P E T フィルム 1 を剥がす前の段階でシール材を形成する方法 (b) も試みた。さらに電解質膜をキャスト製膜した後に、まず周囲にシール材を成形し、その後で触媒層を形成する方法 (c) も検討した。いずれの方法においても、得られた電池の性能に大きな差は認められなかった。

図 7 に、従来の電池、および上記 (a) ~ (c) で得られた M E A を用いた単電池の I - V 特性を示した。ここでは、単電池の燃料極に純水素ガスを、空気極に空気をそれぞれ供給し、電池温度を 75°C 、燃料ガス利用率 (U_f) を 70% 、空気利用率 (U_o) を 40% とした。燃料ガ

スを65℃の温水に通して加湿し、空気は60℃の温水に通して加湿した。上記従来の電池は、膜厚30 μ mの市販の電解質膜を用いた他は上記(a)で得られたMEAを用いた単電池と同様にして作製した。図7から、本発明の電池の性能が改善されていることがわかった。また、供給した空気の露点を30℃にしたときには、本実施例の電池は従来の電池に比べて電圧が50mV高かった(電流密度が0.7A/cm²のとき)。これは、電解質膜が薄くなった分、空気極側で生成した水が逆拡散によって燃料極側へ移動し易くなり、燃料極側の乾燥が抑制されるためであると推測された。

また、耐久性評価試験として、1分間に5秒間だけ空気を過剰に流し、空気側と水素側との間に差圧をつけるようなモードで燃料電池の連続運転試験を行った。従来の電池と同等の耐久性能を有し、500時間後の水素ガスのクロスリーク量も従来の電池と同じであった。

本実施例に用いた電池が、10 μ mの薄い電解質膜を用いているにもかかわらず、膜厚30 μ mの電解質膜を用いた従来の電池と同等なクロスリーク劣化性を示したことから、本発明の製造方法によれば膜の薄型化による機械強度の低下を補うことがわかった。

なお、本実施例では電解質膜のキャストにおいて、PFSAのアルコール溶液を用いたが、PFSAまたはその前駆体の熔融液を用いることも可能であった。

さらに、上記では、電解質膜をキャスト形成した後、触媒層を形成したが、つぎに、順序を逆にして触媒層を形成した後、電解質膜を形成する方法を試みた。すなわち、PETフィルムの上にまず触媒層をキャスト製膜した後、電解質膜をキャスト製膜し、さらに触媒層をキャスト製膜した。得られた触媒層-電解質膜-触媒層複合体の両面から、ガスシール材を電極部分の周囲に配し、ガス拡散層とともにホットプレスして

M E Aを作製した。得られたM E Aを用いた電池を試験した結果、前記（a）、（b）および（c）と比較してやや優れた結果が得られた。

本実施例のいずれの電池においても性能が改善されたのは、電解質膜の膜厚を薄くすることができたことに加えて、触媒層中の電解質と電解質膜との接合性が改善されたと考えられる。

したがって、ひとつの層をキャスト製膜により形成した後、ペーキングを行わずに、つぎの層を直接キャスト製膜により形成することが重要であった。

さらに、電池試験終了後の電池を解体および点検したところ、従来の電池のM E Aの触媒層が剥がれ易かったのに対し、本発明の電池のM E Aの各層は比較的強固に接合されていた。また、使用する電解質量も、電解質膜の厚みが5～10 μm と薄くなった分だけ、少なくなっており、電解質膜の材料コストが削減できた。

実施例 2

つぎに、電解質層を構成する基材である補強芯材シートとして膜厚約5 μm の延伸P T F E膜を用意した。これは、15 μm の延伸P T F E膜を2軸延伸することによって得た。

比表面積100 m^2/g のアセチレンブラックにP tを25重量%担持させた白金カーボン粉末（P t / C粉末）に適量のエチルアルコールを加え、得られた混合物を遊星ボールミルで攪拌し、電解質が入っていない触媒層インクを調製した。

前記の膜厚約5 μm の延伸P T F E膜の両面の中央部分の5 $\text{cm} \times 5 \text{cm}$ の領域にスクリーン印刷によって触媒層インクを印刷した。触媒層の脱落を抑えること、P t / C粒子間の電氣的接触性を高めることを目的として、触媒層－基材－触媒層複合体をその表裏から加圧（5 kgf

／ cm^2)した。なお、ここで、触媒層インクに10重量%程度の電解質を入れることによって触媒層の脱落を抑制できることがわかった。

前記触媒層の周囲にシリコーンゴムからなるシール材を射出成形によって形成した後、前記複合体を真空中でPFSIの10重量%アルコール-水系の溶液に含浸させた。PFSIを充分含浸させた後、遠心脱水機にかけて触媒層中に貯まっている余分なPFSI溶液を取り除いた。前記複合体を乾燥させた後、真空含浸および脱水機処理を3回繰り返し、MEAを得た。

基材および触媒層の微細構造（細孔径および表面接触角）で決まる液体の含浸バランスにより、PFSIの溶液濃度、含浸条件および脱水機条件を調整することによって、中心部の基材部分には電解質が密に連続して詰まっており、触媒層には適度な微細孔が多数形成されていた。すなわち、前記基材は電解質層に転換していた。

実施例1と同様に130℃の加湿条件下で前記MEAをベーキングした後、このMEAを用いた電池を作製して試験を実施した。図8に、従来の電池および実施例2の電池の電圧の空気露点依存性（電流密度0.7A／ cm^2)を示した。従来の電池に比べて、露点の低い場合の電池性能が大幅に改善されていることがわかった。これは電解質膜の膜厚が約5 μm とさらに薄くなったことによって空気極側の生成水の燃料極側への逆拡散が促進されたためと考えられた。

実施例2では電解質膜部分を構成する補強芯材として延伸PTFE膜をそのまま用いたが、フッ酸または親水処理剤を用いて延伸PTFE膜の表面を親水化し、PFSIを含む溶液の保持および含浸を促進させることもできた。また、補強芯材としては、延伸PTFE膜の他、耐食性セラミックスの短繊維など電氣的に非導電性で電解質に対して化学的に安定で、PFSIを含む溶液を含浸する比表面積の大きい材料を用いる

ことができる。

実施例 3 および 4

図 9 は、本発明を実施するための多層塗布装置の概略構成を示す図である。基材 101 は、ガイドロール 102、サポートロール 103 および 104 ならびにガイドロール 105 を通って連続的に供給され、後工程に導かれる。必要に応じ、例えば乾燥工程および転写工程などに導かれる。基材 101 は、インクをその状態で保持するものであり、例えば紙、布、ポロプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）などの樹脂、または高分子電解質膜からなる。

サポートロール 103 および 104 の間においては、塗布ヘッド 106 が基材 101 の表面に押しつけられ、この押圧力の程度により、基材 101 の塗布部分における張力が設定される。この張力の設定は、塗布ヘッド 106 の背後から例えばスクリーねじ 110 によって塗布ヘッド 106 と基材 101 との距離を調整することにより行うことができる。

この塗布ヘッド 106 は、例えば 2 種のインクをそれぞれ供給する第 1 のノズル 107 および第 2 のノズル 108 を有する。なお、この実施例では 2 種のインクを用いる場合について説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、多層状に塗布するための複数のインクを、それらの種類の異同にかかわらず適用することができる。塗布ヘッド 106 は、フロントエッジ 106A、センターエッジ 106B およびバックエッジ 106C を有し、各エッジ間のスリット 107 および 108 に例えば触媒層インクおよび拡散層インクがそれぞれ供給される。

一方、図 10 は、触媒層インクおよび拡散層インクなどの各インクごとに塗布ヘッドを設置した塗布装置を示す図である。基材 201 は、ガイドロール 202、サポートロール 203、204 および 205、なら

びにガイドロール206を通して連続的に供給され、後工程に導かれる。必要に応じ、例えば乾燥工程および転写工程に導かれる。サポートロール203、204および205の間には、塗布ヘッド207および208が基材101の表面に押しつけられ、この押しつけ力の程度により、基材101の塗布部分における張力が設定される。各塗布ヘッドのスリット（ノズル）209および210にそれぞれ触媒層インクおよび拡散層インクが供給される。

上述した実施例3および4に係る塗布装置を用い、以下の条件によって、基材に多層塗布を施した結果、各層の境界面が良好な多層塗布を行うことができた。

正極用触媒層インク：ライオン（株）製の炭素微粉末であるケッチェンブラックEC上にPtを50重量%担持させた触媒、旭硝子（株）製のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーのエタノール溶液、および水10重量%からなる混合物。

正極用拡散層インク：電気化学工業（株）製のデンカブラック（アセチレンブラック）およびダイキン工業（株）製のルブロンLDW-40（PTFEディスパージョン、乾燥重量20重量%）からなる混合物。

負極用触媒層インク：ライオン（株）製の炭素微粉末であるケッチェンブラックEC上にPt触媒を40重量%およびRuを20重量%担持させた触媒、旭硝子（株）製のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーのエタノール溶液、および水10重量%からなる混合物。

負極用拡散層インク：電気化学工業（株）製のデンカブラック（アセチレンブラック）およびダイキン工業（株）製のルブロンLDW-40（PTFEディスパージョン、乾燥重量20重量%）からなる混合物。

実施例5

図 1 1 は、本発明を実施するために用いる多層塗布装置の構成を示す図である。この多層塗布装置は、多層塗布が施される基材 3 0 3 をその裏面を支持しながらを搬送するバックアップロール 3 0 2、バックアップロール 3 0 2 に対向して配置される塗布ヘッド 3 0 1、および塗布ヘッド 3 0 1 に例えば 5 種類のインクをそれぞれ供給する注入口 3 1 1 ~ 3 1 5 から構成される。なお、この実施例では 5 種類のインクを用いる場合について説明するが、上述のように、本発明はこれに限定されるものではない。

基材 3 0 3 は、実施例 3 および 4 で説明したものと同一であり、基材 3 0 3 の一端には、モーターなどの基材搬送機構が設けられており（図示せず）、この基材搬送機構の駆動により基材 3 0 3 は、図 1 1 中において矢印で示される方向に搬送される。なお、後述する塗布ヘッド 3 0 1 によって多層塗布が施された後、インクを保持した状態の基材 3 0 3 は、例えば乾燥工程および転写工程などに搬送される。

バックアップロール 3 0 2 は、ベアリング（図示せず）などにより回転することができ、基材 3 0 3 の搬送にともなって矢印方向に回転するとともに、基材 3 0 3 の塗布面と塗布ヘッド 3 0 1 が具備する吐出口 3 0 9 との間隔を一定に保持するように基材 3 0 3 の裏面を支持する。

塗布ヘッド 3 0 1 は、バックアップロール 3 0 2 と対向する面に設けられたスリット状の吐出口 3 0 9 の長手方向が基材 3 0 3 の進行方向に直交するように配置されており、内部注入口 3 0 7 から一列に並べて注入された 5 種類のインクを吐出口 3 0 9 から多層状に吐出して、基材 3 0 1 に多層状に塗布する。

この実施例に係る塗布ヘッド 3 0 1 の構造について説明する。この塗布ヘッド 3 0 1 は、基材 3 0 3 の進行方向に対して上流側に位置する上流側ダイ 3 0 4、基材 3 0 3 の進行方向に対して下流側に位置する下流

側ダイ 305、およびこれらのダイを連結する連結部材 306 から構成されている。

連結部材 306 には、後述する各インク注入口 311～315 にそれぞれ連通する 5 本の供給管を一行に配列して連結するための連結部 306a が形成されている。この連結部 306a は、5 本の供給管を連結および接続するために、5 つの孔が一行に並べて形成されてる。

内部注入口 307 は、吐出口 309 とほぼ同じ面積を持つが、5 種類のインクが注入されやすいように、少し幅広の長方形状である。さらに、内部注入口 307 から吐出口 309 までを連通する空間に流路 308 が形成されている。この流路 308 の構造を概念的に示した図を図 12 に示す。

図 12 に示すように、内部注入口 307 は、その長手方向がスリット状の吐出口 309 の長手方向と実質的に直交するように、吐出口 309 からほぼ直角に振じられた状態で配置される。そして、内部注入口 307 の短辺は吐出口 309 の長辺につながり、内部注入口 307 の長辺が吐出口 309 の短辺につながるように、流路 308 が形成されている。さらに、流路 308 は、いずれの流路の断面積もほぼ同じになるように形成されている。つまり、内部注入口 307 の形状は、その断面積を変化させることなく、縦横比を変化させながら、吐出口 309 の形状にまで連続的に変化して続いている。

このように構成された塗布ヘッド 301 は、スリット状の吐出口 309 の長手方向が基材 303 の進行方向に直交するとともに、バックアップロール 302 に対向するように配置される。

第 1～第 5 注入口 311～315 は、それぞれ異なる種類のインクを塗布ヘッド 301 に供給する。例えば、第 1 注入口 311 から供給するインク A は正極用拡散層インクであり、第 2 注入口 312 から供給する

インク B は正極用触媒層インクである。また、第 3 注入口 3 1 3 から供給するインク C は電解質インクであり、第 4 注入口 3 1 4 から供給するインク D は負極用触媒層インクである。さらに、第 5 注入口 3 1 5 から供給されるインク E は負極用拡散層インクである。このようにして、各インク用注入口 3 1 1 ~ 3 1 5 は、目的に応じた機能性を備えた膜電極接合体を製造するために必要なインクを基材 3 0 1 に供給する。

各インク用注入口 3 1 1 ~ 3 1 5 から供給されるインク A ~ E を塗布ヘッド 3 0 1 に送液するための供給管は、塗布ヘッド 3 0 1 の連結部材 3 0 6 の供給管用の連結部 3 0 6 a に連通および接続される。

以下、塗布ヘッド 3 0 1 を備えた多層塗布装置の一連の動作を説明する。各インク用の注入口 3 1 1 ~ 3 1 5 は、例えばエアによって内部注入口 3 0 7 に続く供給管にインク A ~ E を供給する。これらの供給管から送られてきたインク A ~ E は、塗布ヘッド 3 0 1 の連結部材 3 0 6 に供給される。連結部材 3 0 6 の連結部 3 0 6 a においては、供給管が一行に並んでいるため、この連結部 3 0 6 a から内部注入口 3 0 7 に注入されるインク A ~ E は、内部注入口 3 0 7 の長辺方向に並んだ状態で注入される（図 1 2）。さらに供給されてくるインク A ~ E の供給圧力によって、インク A ~ E は、流路 3 0 8 内を流れて吐出口 3 0 9 から吐出される。このとき、インク A ~ E は、内部注入口 3 0 7 に注入される際に並べられた順番、すなわちスリット状の吐出口 3 0 9 の長手方向に平行における多層構造を保持し、その断面形状を流路 3 0 8 の断面形状に合わせて変化させて、吐出口 3 0 9 にまで到達する。このとき流路 3 0 8 内を流れるインク A ~ E の層構造の様子を図 1 2 に示す。

図 1 2 に示すように、内部注入口 3 0 7 おけるインク A ~ E の断面 3 2 0 では、内部注入口 3 0 7 の長辺方向に一行に並んでいる。内部注入口 3 0 7 から吐出口 3 0 9 側に進んだ位置の断面 3 2 1 は、インク A ~

Eの層構造が保持されたまま、その流路308の流路断面形状に合わせて変化している。このとき、各インクA～Eからなる層の断面形状が、各々同じような比率で変化している。断面322では、各インクA～Eからなる層の断面形状が長方形状になり始めている。さらに吐出口309に近い部分の断面323においては、インクA～Eからなる層の断面形状が、断面322を90°回転させたような形状になっている。断面324では、インクA～Eの各層が薄く積み重なった状態になっている。吐出口309の断面325は、インクA～Eの各層は、基材303上に形成される各層の厚みに対応した厚みを有しつつ積層された状態になっている。

吐出口309は、上述した断面325の状態となった多層状のインクA～Eを、図12の矢印の方向、すなわち前記スリット状の吐出口309の長手方向に直交する方向に進行する基材303に向けて吐出する。これによって、基材303には、インクA～Eが多層状に所定の厚みを持って積み重ねられ、多層塗布が施される。

このとき製造されるMEAの概略断面図を図13に示す。図13に示すように、得られるMEAにおいては、基材303上にインクA、B、C、DおよびEからなる層が順に積み重なっている。

上述した塗布ヘッド301の内部注入口307に希望する数種のインクを注入することで、吐出口309から吐出させる層の数を任意に設定することができる。そのため、多層塗布における層の数および厚みなどを、適宜効率良く、かつ容易に変更することができる。また、単一の吐出口309から多層状に複数種のインクを吐出しているので、吐出口の数に限定されることなく、層の数を増やすこともできる。

なお、本発明は、上述した実施例で説明したインクA～Eの組み合わせに限定されるものではなく、また、5種のインクに限定するものでは

ない。例えば、粘度の異なる同種類のインク複数個を多層状に吐出することもできる。

また、この実施例の塗布ヘッド 3 0 1 は、インク A ~ E からなる各層の厚みがほぼ同じになるように設定したが、例えば、内部注入口 3 0 7 に注入する各インク A ~ E の各々の断面積を変えることで、塗布の厚みを変更することもできる。

また、内部注入口 3 0 7 または吐出口 3 0 9 の形状および大きさなどは、この実施例で説明したものに限定されるものではない。例えば、内部注入口と吐出口との開口面積を同じにし、かつ、その流路におけるいずれの位置における断面積も一定であるようにすれば、その内部吐出口および注入口の形状および大きさは任意に設定することができる。

上述した塗布装置を用い、以下の条件によって、基材に多層塗布を施した結果、各層の境界面が良好な多層塗布を行うことができた。

インク A : 電気化学工業 (株) 製のデンカブラック (アセチレンブラック) およびダイキン工業 (株) 製のルブロン LDW-40 (PTFE ディスパーション、乾燥重量 20 重量%) からなる拡散層インク。

インク B : ライオン (株) 製の炭素微粉末であるケッチェンブラック EC 上に Pt を 50 重量% 担持させた触媒、旭硝子 (株) 製のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーのエタノール溶液および水 10 重量% からなる触媒層インク。

インク C : 米国アルドリッチ社製の 5 重量% N a f i o n 溶液を濃縮して得られた 15 重量% 電解質インク。

インク D : ライオン (株) 製の炭素微粉末であるケッチェンブラック EC 上に Pt を 40 重量%、Ru を 20 重量% 担持させた触媒、旭硝子 (株) 製のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーのエタノール溶液および水 10 重量% からなる触媒層インク。

インク E：電気化学工業（株）製のデンカブラック（アセチレンブラック）、ダイキン工業（株）製のルブロンLDW-40（PTFEディスパーション、乾燥重量20重量%）からなる拡散層インク。

基材：ポリプロピレン（PP）からなる厚み50 μ mの基材。

基材搬送速度：1m/分。

以上の実施例3および4に基づいて米国デュポン社製のNafion 112膜の片面に正極用触媒層および正極用拡散層を設け、もう一方の面に正極用触媒層および正極用拡散層を設け、MEAを作製し、このMEAを用いて常法により単電池aを作製した。

また、実施例3および4ならびに実施例5の塗布ヘッドを3種類の塗料を吐出できる構成にし、上記実施例3および4と同じ組成の拡散層、触媒層および米国アルドリッチ社製の5重量%Nafion溶液の15重量%濃縮インクを用いた電解質層からなる複合体を2個作製した。

その後、電解質層同士を重ね合わせるように2個の複合体を接合してMEAを作製し、このMEAを用いて単電池bを作製した。さらに、実施例5の塗布ヘッドをもちいて、5層同時に作製したMEAを用いて単電池cを作製した。

比較例

比較のために、実施例3～5と同様の組成のインクを用いて、PPからなる基材上に拡散層インクを塗布、乾燥することにより拡散層を作成した。また、別のPPからなる基材に触媒層インクを塗布、乾燥することにより触媒層を作成した。触媒層を米国デュポン社製のNafion 112膜の両面に転写した後、その両側の触媒層の上にそれぞれ正極用および負極用の拡散層を転写して、比較用のMEAを作製した。ついで、このMEAを用いて常法により単電池xを作製した。

上記実施例 3～5 および比較例の単電池 a、b、c および x の燃料極に純水素ガスを、空気極に空気をそれぞれ供給し、電池温度を 75℃、燃料ガス利用率 (U_f) を 70%、空気利用率 (U_a) を 40% とした。燃料ガスを 65℃ の温水に通して加湿し、空気は 60℃ の温水に通して加湿した。そうして、前記単電池を水素—空気燃料電池として用いて放電試験を行った。

図 14 に、単電池 a、b、c および x の放電特性を示した。電流密度 300 mA/cm² における単電池電圧で示すと、単電池 a、b、c および x の電圧は、それぞれ、723 mV、752 mV、781 mV および 610 mV であった。

産業上の利用の可能性

本発明により、電解質膜を PET など基材上に PFSA を含む液体のキャストイングによって形成し、引き続いて触媒層のキャストイングを行うなど、機械的強度が十分な基材の上で MEA の製造を行い、それぞれを構成する膜を非常に薄くすることができる。本発明により、触媒層と電解質膜との接合性に加えて、使用する電解質の量を抑制することが可能となり、低コスト化が実現できる。

また、本発明によれば、高分子電解質膜の製造プロセスを簡略化することができ、製造コストが低減できる。また、高分子電解質膜と触媒層および拡散層の接合界面が増大させることができ、触媒層と膜の界面におけるプロトン抵抗が低減し、触媒層と拡散層における内部電子抵抗が低減する。さらに、ガス拡散能が向上することによって、従来の電池に比べて高い放電特性を示す。

また、一列に注入した 2 種以上のインクを、吐出口から多層に積み重なった状態で吐出することで、基材に多層塗布を行うことができる。し

たがって、希望する多層塗布を行うために必要な数のインクを注入口に
一列に注入するだけで、従来のようにインクの数が増えることなく、
効率良く多層塗布を行うことができる。

なお、燃料としては、水素の他、燃料を改質して得られる水素、また
は炭酸ガス、窒素および一酸化炭素などの不純物を含む燃料を用いるこ
ともできる。例えばメタノール、エタノールもしくはジメチルエーテル
などの液体燃料またはこれらの混合物を用いても同様の結果が得られる。
また、液体燃料は液体状態で供給しても、あらかじめ蒸発させ、蒸気と
して供給してもよい。

さらに、本発明は、上記実施例の拡散層および電解質膜の構成に限定
されるものではない。例えば、高分子電解質として、フッ素系高分子ま
たは炭化水素系高分子を重合させて得られるもの、またはこれらの混合
物を用いることもできよう。

さらに、本発明により得られるMEAを用いて、酸素、オゾンまたは
水素などのガス発生機、ガス精製機、酸素センサおよびアルコールセン
サなどの各種ガスセンサへの応用できる。

請 求 の 範 囲

1. 水素イオン伝導性高分子電解質層および前記水素イオン伝導性高分子電解質層の両面に対向して配置された触媒層を含む一对の電極層を具備する電解質膜電極接合体の製造方法であって、

(1) 水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を有する電解質インクを吐出させて電解質層を形成する工程、(2) 触媒層インクを吐出させて前記電解質層上に触媒層を形成する工程、ならびに(3) 前記触媒層上に拡散層を形成する工程を含み、少なくとも前記工程(1)および前記工程(2)を連続して、または同時に行なうことを特徴とする電解質膜電極接合体の製造方法。

2. 前記工程(1)および前記工程(2)を連続して、または同時に行なって、前記電解質インクおよび前記触媒層インクを多層状に吐出および塗布することを特徴とする請求の範囲第1項記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

3. 前記電解質インクおよび前記触媒層インクを同時にスリット状吐出口から多層状に吐出させ、前記スリット状吐出口の長手方向に直交する方向に前記基材を進行させることを特徴とする請求の範囲第2項記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

4. 前記工程(3)が、前記触媒層上に拡散層インクを吐出させて拡散層を形成する工程であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

5. 前記電解質インク、前記触媒層インクおよび前記拡散層インクを同時にスリット状吐出口から多層状に吐出させ、前記スリット状吐出口の長手方向に直交する方向に前記基材の進行させることを特徴とする

請求の範囲第4項記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

6. 前記工程(3)が、前記触媒層上に熱間圧縮により拡散層を形成する工程であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

7. 前記工程(2)で得た電解質膜と触媒層との接合体を100℃以上の温度でベーキングする工程を含む請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

8. 水素イオン伝導性高分子電解質層および前記水素イオン伝導性高分子電解質層の両面に対向して配置された触媒層を含む一対の電極層を含む電解質膜電極接合体の製造方法であって、

(a) 電解質層を構成する基材上に水素イオン伝導性高分子電解質を含む触媒層を形成する工程、および(b) 工程(a)で得た電解質膜と触媒層との接合体に、水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液もしくは溶液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を含浸させる工程を含む電解質膜電極接合体の製造方法。

9. 前記工程(b)の後、前記基材と前記触媒層との接合体を100℃以上の温度でベーキングする工程を含む請求の範囲第8項記載の電解質膜電極接合体の製造方法。

1/11

FIG. 1

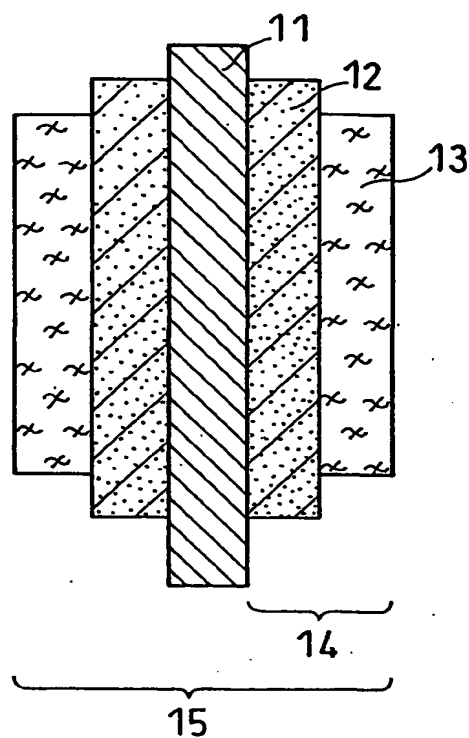


FIG. 2

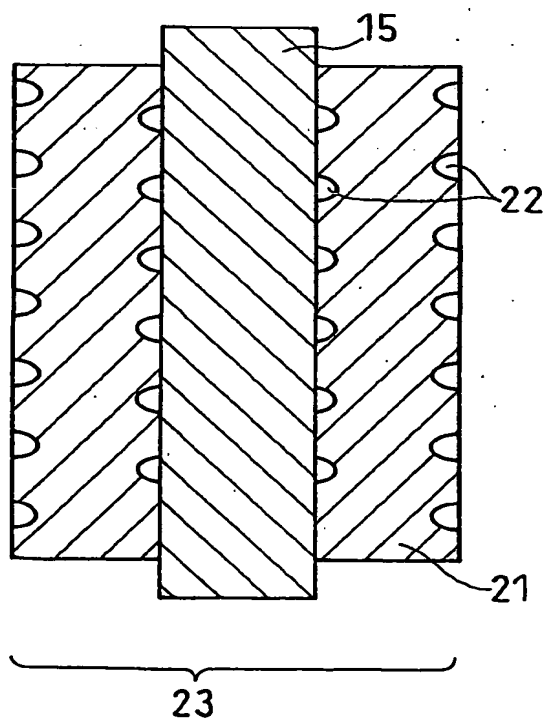


FIG. 3

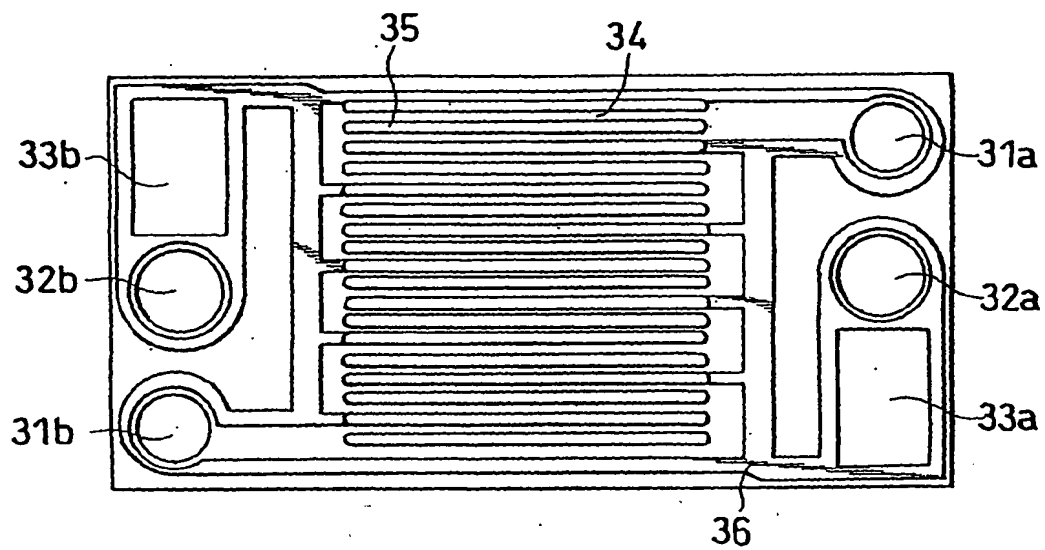


FIG. 4

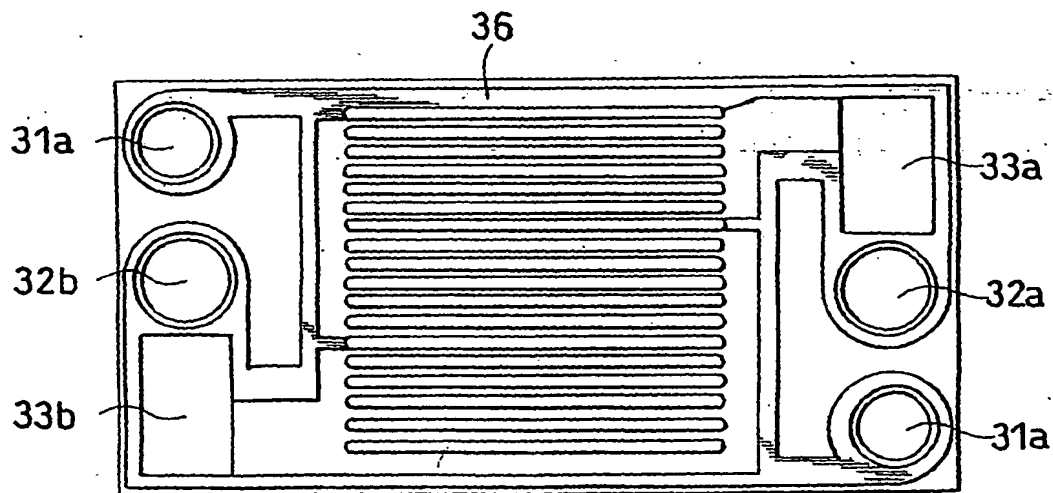
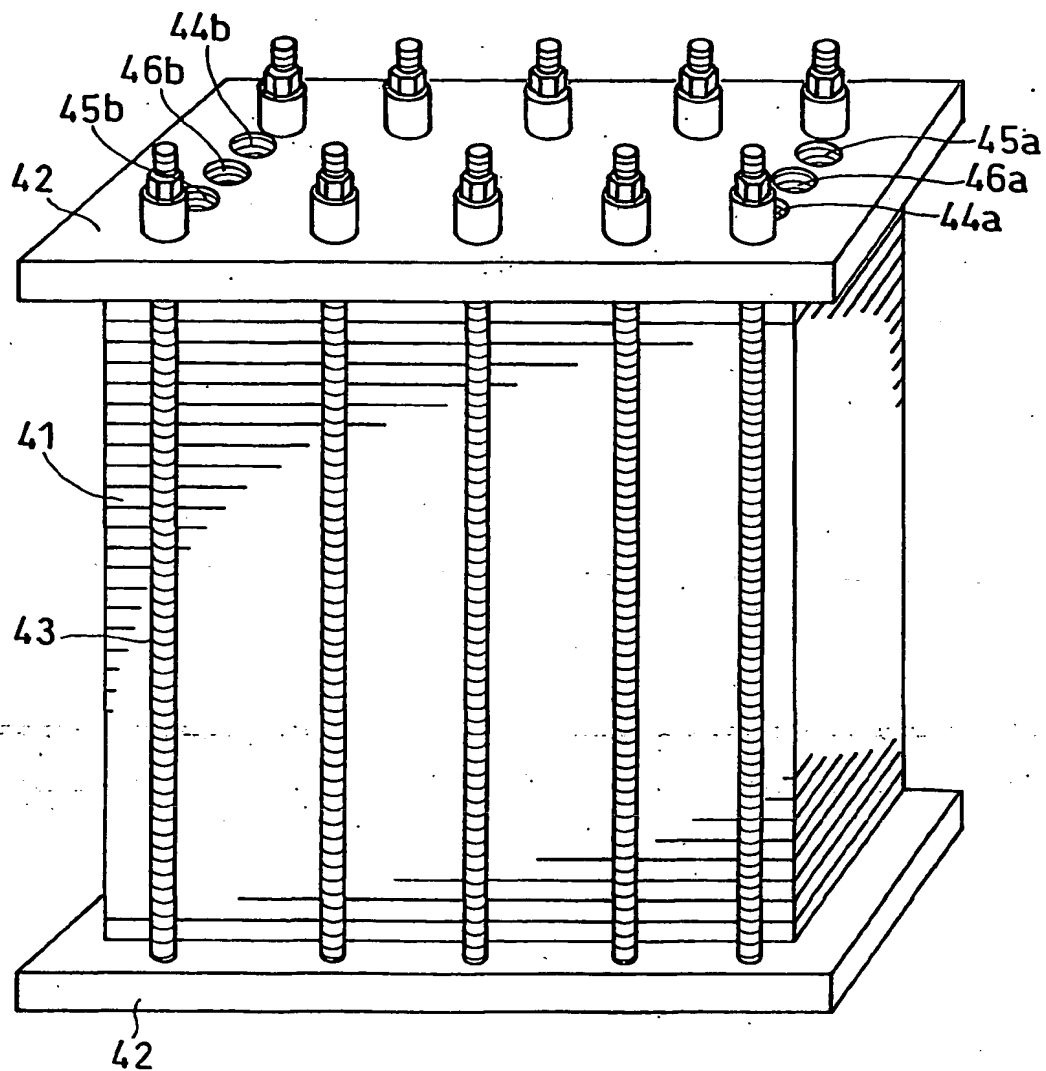
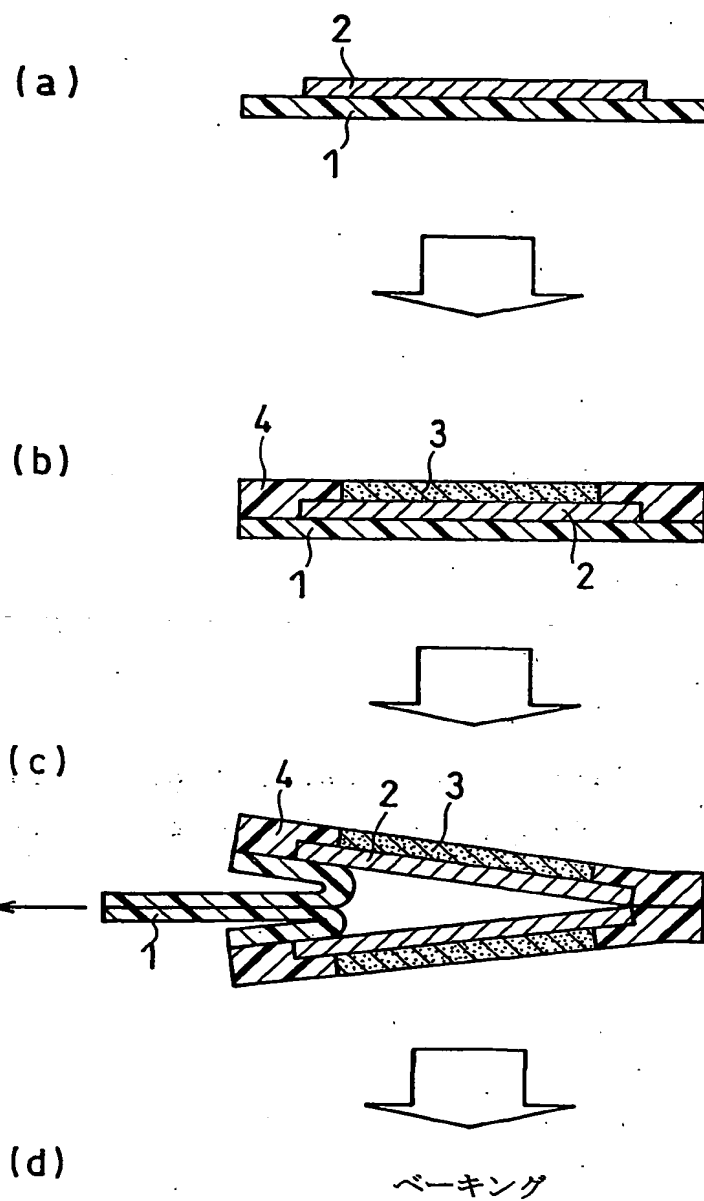


FIG. 5

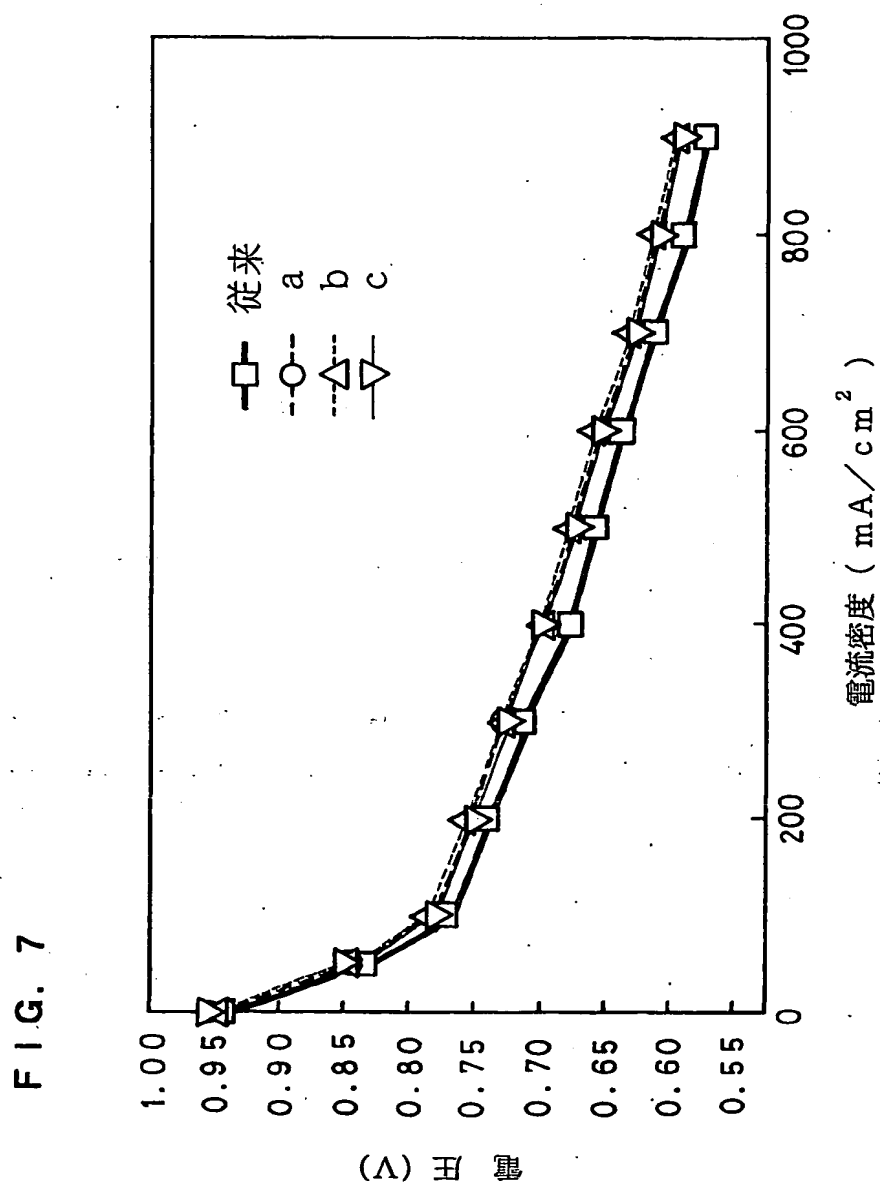


4/11

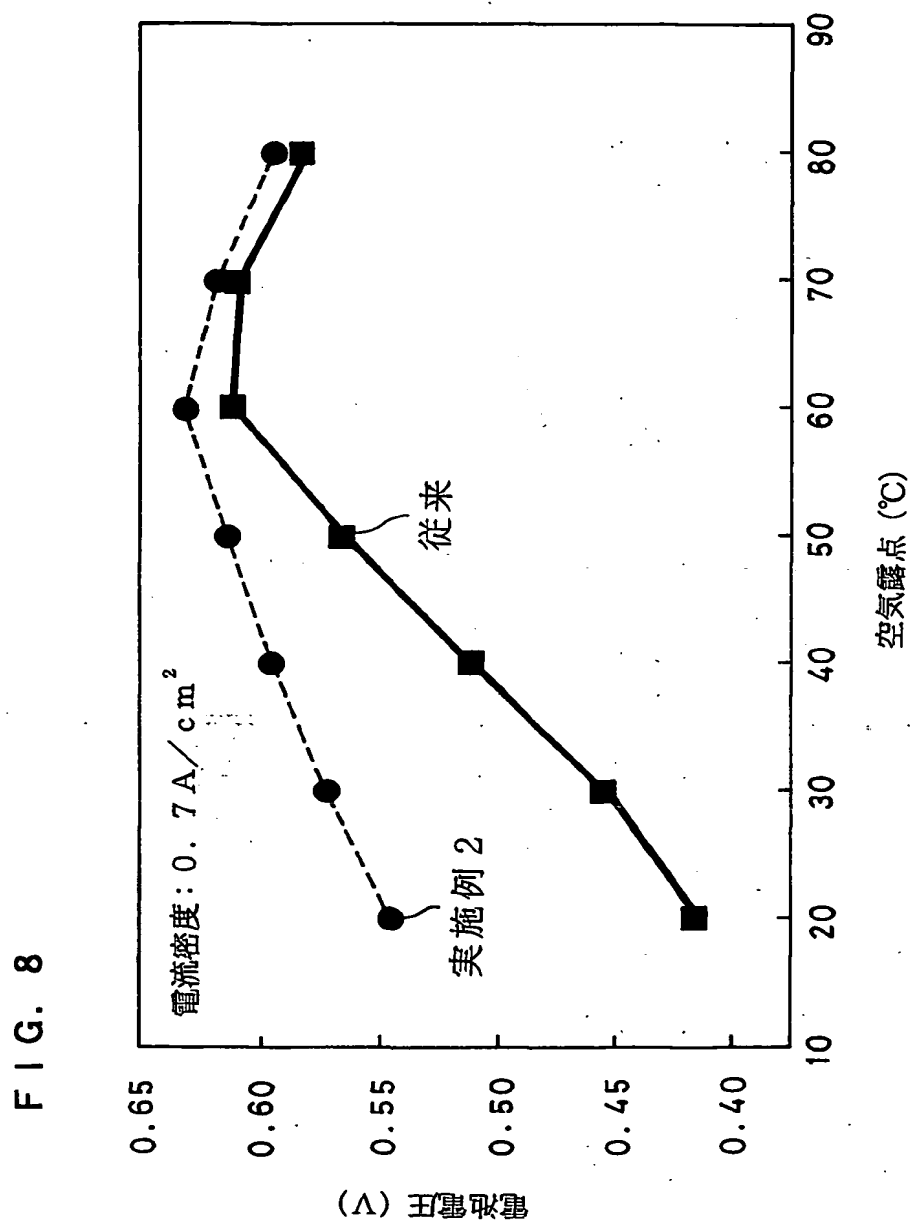
FIG. 6



5/11



6/11



7/11

FIG. 9

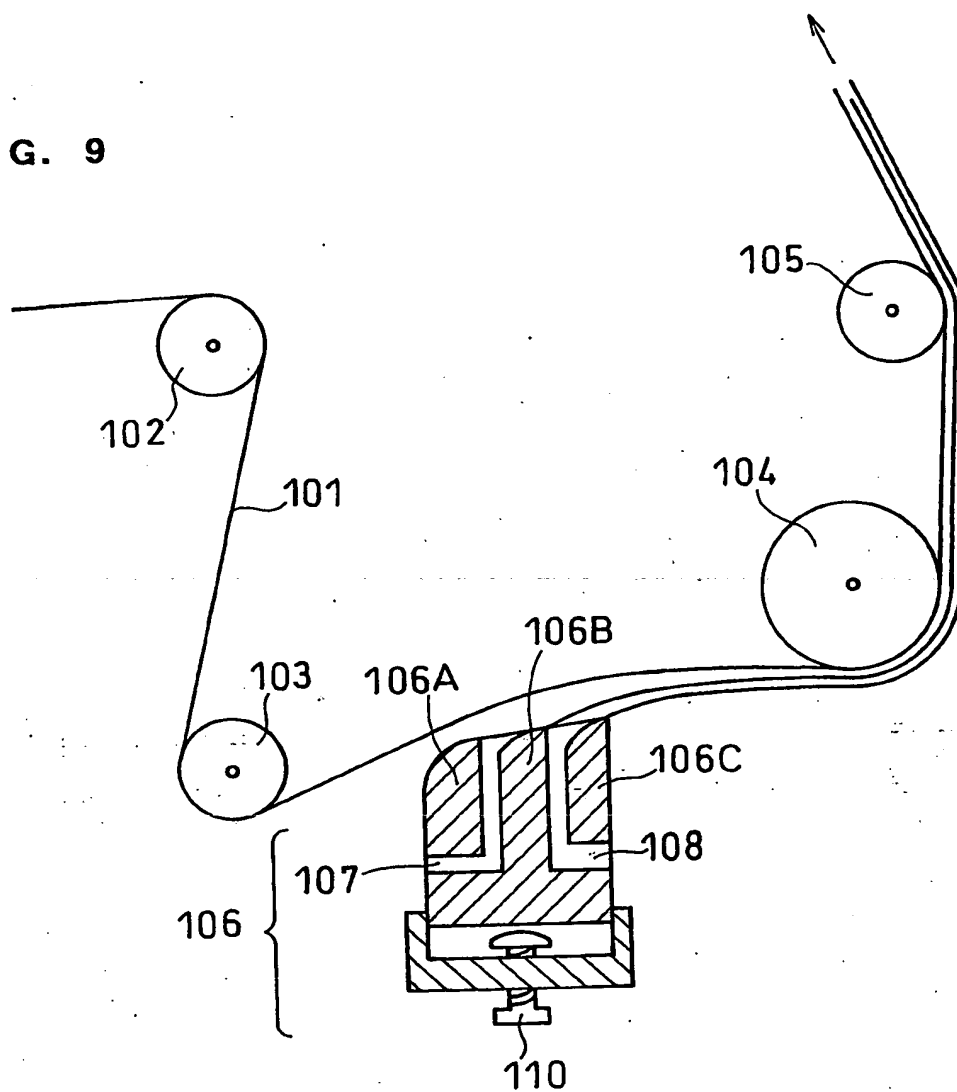
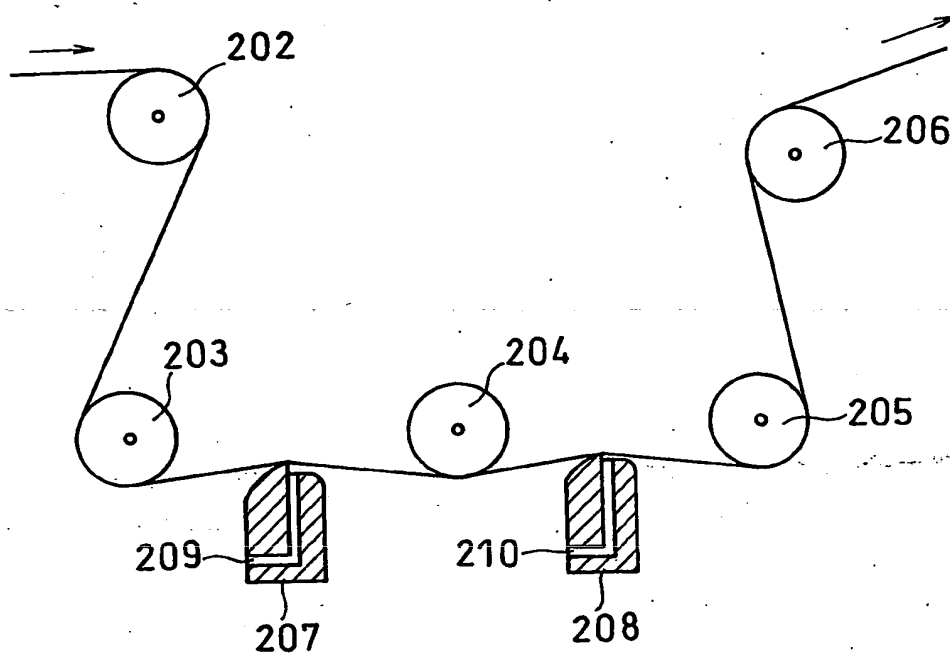


FIG. 10



9/11

FIG. 11

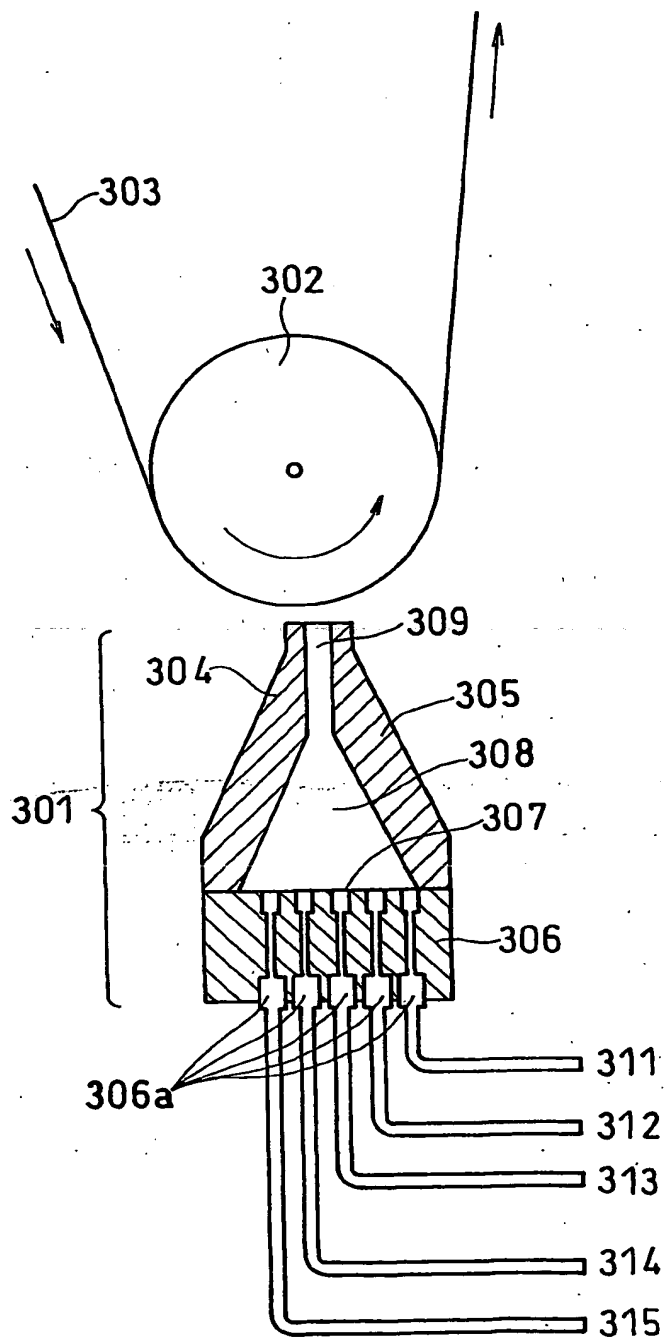


FIG. 12

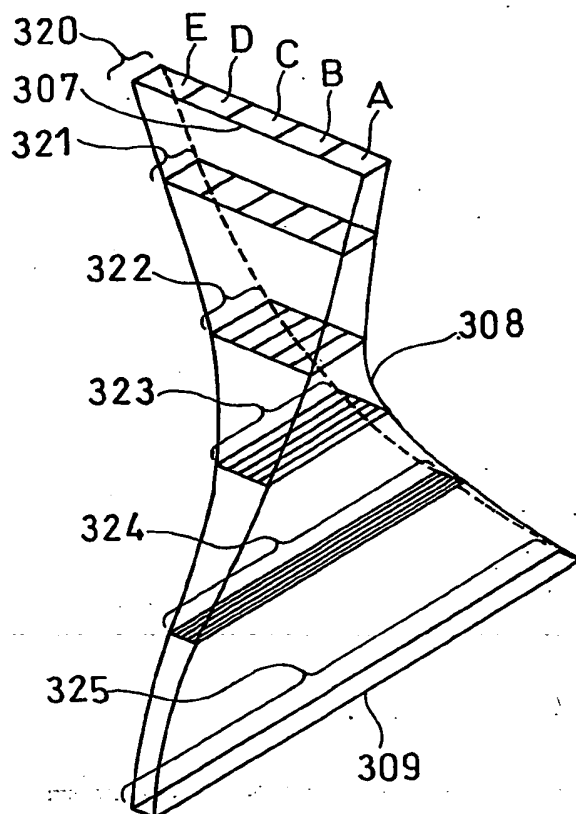
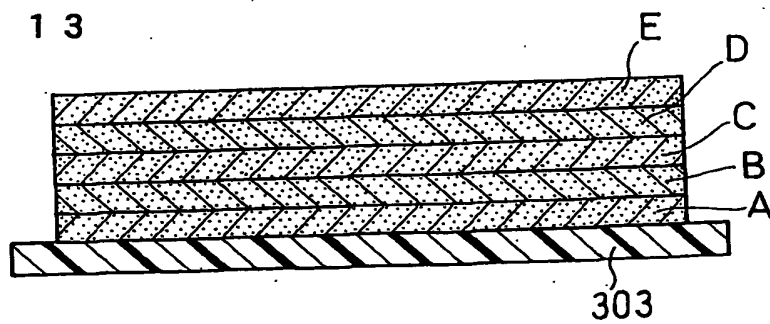
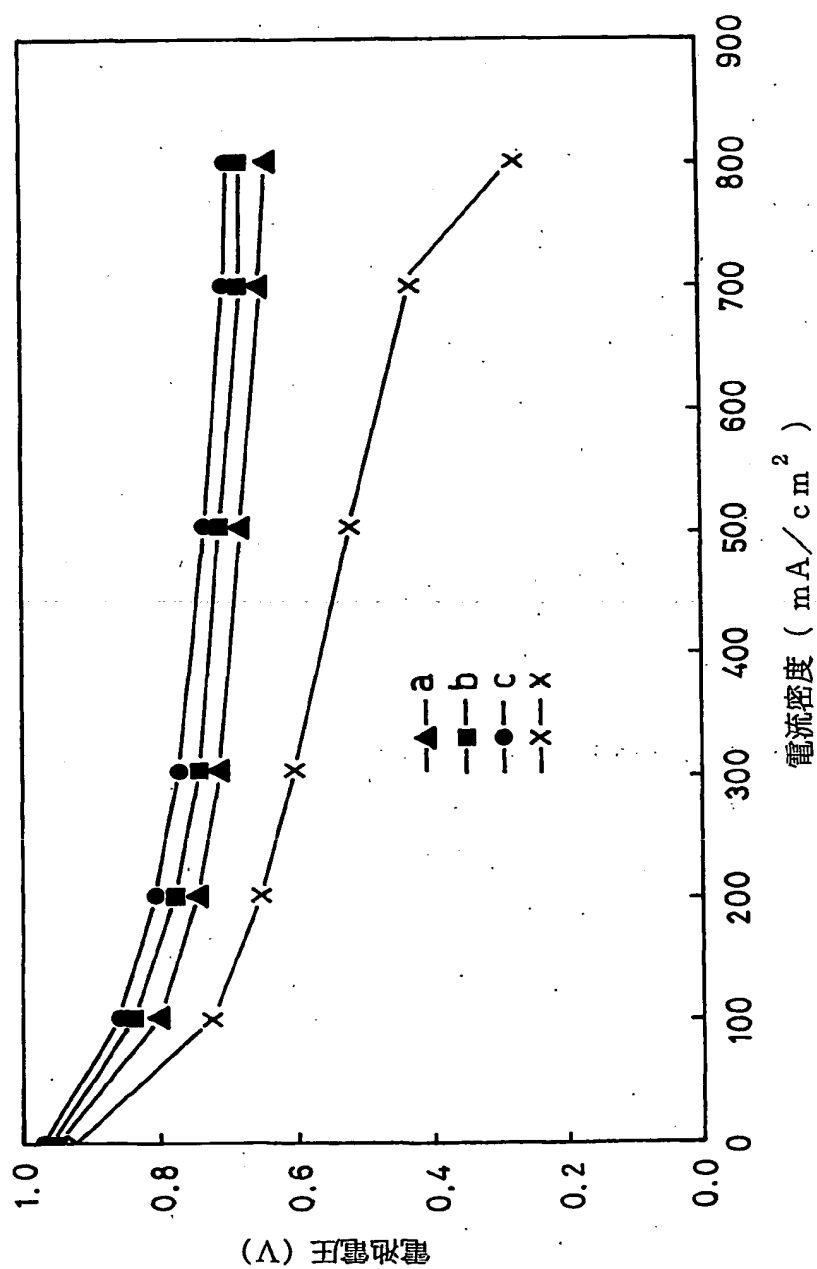


FIG. 13



11/11

FIG. 14



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01M4/88

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01M4/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-224677 A (Denso Corporation), 17 August, 1999 (17.08.99), Claims; Par. Nos. [0023] to [0026], [0043] to [0057], [0091] (Family: none)	1, 2, 6, 7
Y		3-5, 8, 9
Y	JP 11-40175 A (Nippon Glass Fiber Co., Ltd.), 12 February, 1999 (12.02.99), Claims; Par. Nos. [0053] to [0056], [0071]; Fig. 1 (Family: none)	3-5
Y	JP 61-193374 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 27 August, 1986 (27.08.86), Claims; page 2, lower right column, lines 7 to 18; Fig. 1 (Family: none)	3-5
Y	JP 11-71692 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99), Claims; Par. Nos. [0011], [0027] to [0031], [0038]; Fig. 3 (Family: none)	8, 9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 September, 2001 (17.09.01)

Date of mailing of the international search report
25 September, 2001 (25.09.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05865

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1-7 involve a special technical feature that is a method for producing an electrolyte film-electrode joint comprising step (1) of forming an electrolyte layer by ejecting an electrolyte ink that contains a dispersion containing a hydrogen ion permeable polymer electrolyte or a melt of a hydrogen ion permeable polymer electrolyte, step (2) of forming a catalyst layer on the electrolyte layer by ejecting an catalyst layer ink, and step (3) of forming a diffusion layer on the catalyst layer, wherein at least steps (1) and (2) are consecutively or simultaneously executed.

The inventions of claims 8, 9 involve a special technical feature that is a method for producing an electrolyte film-electrode joint comprising step (a) of forming a catalyst layer containing a hydrogen ion permeable polymer electrolyte on a base constituting an electrolyte layer and step (b) of impregnating a joint comprising an electrolyte film and the catalyst layer and produced at step (a) with a dispersion or solution containing a hydrogen ion permeable polymer electrolyte or with a melt of a hydrogen ion permeable polymer electrolyte.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒

No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/05865

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01M4/88

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01M4/88

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2001

日本国登録実用新案公報 1994-2001

日本国実用新案登録公報 1996-2001

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-224677 A (株式会社デンソー) 17. 8月. 1999 (17. 08. 99), 【特許請求の範囲】, 【002 3】 - 【0026】, 【0043】 - 【0057】, 【0091】	1, 2, 6, 7
Y	(ファミリーなし)	3-5, 8, 9
Y	JP 11-40175 A (日本硝子株式会社) 12. 2月. 1 999 (12. 02. 99), 【特許請求の範囲】, 【0053】 - 【0056】, 【0071】, 【図1】 (ファミリーなし)	3-5

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 09. 01

国際調査報告の発送日

25.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

4X

2930

電話番号 03-3581-1101 内線 6725

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 61-193374 A (松下電器産業株式会社) 27. 8 月. 1986 (27. 08. 86), 特許請求の範囲, 第2頁右 下欄第7行-第18行, 第1図 (ファミリーなし)	3-5
Y	JP 11-71692 A (富士電機株式会社) 16. 3月. 1 999 (16. 03. 99), 【特許請求の範囲】, 【001 1】, 【0027】-【0031】, 【0038】, 【図3】 (フ ファミリーなし)	8, 9

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-7に記載されている発明は、(1) 水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を有する電解質インクを吐出させて電解質層を形成する工程、(2) 触媒層インクを吐出させて前記電解質層上に触媒層を形成する工程、ならびに(3) 前記触媒層上に拡散層を形成する工程を含み、少なくとも前記工程(1)および前記工程(2)を連続して、または同時に行う電解質膜電極接合体の製造方法を特別な技術的特徴とする。

請求の範囲8-9に記載されている発明は、(a) 電解質層を構成する基材上に水素イオン伝導性高分子電解質を含む触媒層を形成する工程、および(b) 工程(a)で得た電解質膜と触媒層との接合体に、水素イオン伝導性高分子電解質を含む分散液もしくは溶液または水素イオン伝導性高分子電解質の熔融液を含浸させる工程を含む電解質膜電極接合体の製造方法を特別な技術的特徴とする。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。